

## ONE-PACK ADHESIVE COMPOSITION FOR REPAIRING PIPELINE

3、W1292-02

Patent number: JP3234782  
Publication date: 1991-10-18  
Inventor: FUKUOKA MASAYUKI; others: 01  
Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD  
Classification:  
- international: C09J163/00; C08G59/50  
- european:  
Application number: JP19900029514 19900213  
Priority number(s):

## Abstract of JP3234782

**PURPOSE:** To prepare a one-pack adhesive compsn. for repairing a pipeline having a viscosity which is not excessively high at an ordinary temp. and a long pot life and being curable rapidly by heating by compounding an epoxy resin with a specified master batch type curing agent.

**CONSTITUTION:** 100 pts.wt. epoxy resin and 30-100 pts.wt. master batch type curing agent (a mixture of a curing agent wherein a powdery amine compd. is used as a core and a reaction product between this amine compd. and an epoxy compd. is used as a shell and the surface of the core is covered with the shell having a thickness of 100-300 Angstrom and an epoxy resin) are compounded to prepare a one-pack adhesive compsn. for repairing a piping for bonding a service water pipe, a gas pipe, etc., with a cylindrical inner lining material. The powdery amine compd. has in its molecule at least one tert. amino group and neither prim. nor sec. amino group and has both a bonding group absorbing an IR ray with a wave number of 1,630-1,680  $\text{cm}^{-1}$  and a bonding group absorbing an IR ray with a wave number of 1,680-1,725  $\text{cm}^{-1}$  on the surface (e.g. a reaction product between a bisphenol A epoxy resin and 2-methylimidazole).

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-234782

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月18日

C 09 J 163/00  
C 08 G 59/50  
// E 03 B 7/07  
E 03 F 3/02

JFK  
NKK

8416-4J  
8416-4J  
6654-2D  
6541-2D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 管路の補修用一液性接着剤組成物

⑯ 特 願 平2-29514

⑰ 出 願 平2(1990)2月13日

⑱ 発 明 者 福 岡 正 行 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 千 田 一 彦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
㉑ 代 理 人 弁理士 清水 猛 外1名

## 明 細 書

性接着剤組成物。

## 1. 発明の名称

管路の補修用一液性接着剤組成物

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

## 2. 特許請求の範囲

(イ) 主剤としてのエポキシ樹脂(B)100重量部と、

(ロ) 1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数1630~1680 cm<sup>-1</sup>の赤外線を吸収する結合基(ⅳ)と波数1680~1725 cm<sup>-1</sup>の赤外線を吸収する結合基(ⅳ)を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物(A)をコアとし、

上記アミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)の反応生成物からなるシェルが、上記アミン化合物(A)の表面を、100~300人の厚さで被覆している硬化剤(ⅴ)と、エポキシ樹脂(B)との混合物からなるマスターバッチ型硬化剤30~100重量部、とからなることを特徴とする、管路の補修用一液

本発明は、上水道管、下水道管、ガス導管等の管路に対して、補修又は補強の目的でその内面に筒状の内張り材を接着して内張りするための接着材、あるいは上記管路の内面に新たに筒状の管を形成せしめるための接着剤に関するものである。

(従来の技術)

これまでに、管路の内張りは、老朽化した管路の損傷部を塞ぎ、内部流体の漏出を防止することを目的として行われたが、近年地盤沈下や通行車輛による振動等、管路をとりまく状況が厳しくなっており、地震や振動等により管路が破断した場合に備えて、例えば筒状布に気密層を形成した内張り材に反応硬化型接着剤を含浸させ、これを前記反応硬化型接着剤を介して管路内面に接着し、

前記内張り材を接着剤で固めた管を管路内に形成するなどして、何らかの原因で管路が破損した場合においても当該管は破損することなく、流路を確保するようにすることが行われている。

従来、この種の管路に内張りを施す場合には、チューブ状の内張り材を管路の中に挿通し、この内張り材を圧縮空気等で膨らませ、内張り材と管路との間に形成された接着剤層を介して管路に接着する方法が最も一般的であった。

しかしながら、この方法においては、内張り材を管路に挿通するのが困難であり、特に管路が長い場合や屈曲している場合には、適用し得ない場合が多かった。そこで、この方法に代わるものとして近年注目されている方法の1つとして、内張り材を流体圧力で裏返ししながら管路に挿通し、同時に管路内面に貼付けしてしまうという方法がある。この方法は数百メートルにも及ぶ長い管路や屈曲の多い管路であっても容易に内張りすることができるものであって、極めて優れた方法である。

しかしながら、上記反転による内張り方法にお

いては、管路と内張り材との接着のために長時間を要していた。

一般に、管路と内張り材との接着には、溶剤型やエマルジョン型の接着剤を使用することは困難であり、通常は、非溶剤型二液混合型の接着剤が使用されている。

しかしながら、この種の接着剤が固型され、内張り材の内面に塗布され、さらに内張り材が管路の内面に正しく圧着されるまでの間に、接着剤が硬化を開始したり粘度が大きく変化することがあってはならない。それ故、接着剤としてはポットライフの充分に長いものを使用しなければならない。

ポットライフの長い接着剤は、通常それに伴って硬化完了に要する時間も長く、その間内張り材内に流体圧力を作用させ、内張り材を管路内面に押しつけておかねばならないのである。若し、接着剤が充分に硬化しない間に流体圧力が低下すると、柔軟な内張り材がその重量によって変形し、偏平になろうとするために管路と内張り材とが剥

離してしまい、その間に空気が流入する。一旦、このような事態を招くと、再度流体圧力をかけても管路と内張り材との間の空気を完全に排除するには至らず、部分的に内張り材と管路とが接着しない箇所を生じ、管路を狭めてしまうことになる。

従って、充分に長い時間に亘って内張り材内に流体圧力を作用させつづけなければならない、内張り材の挿入及び貼付けに要する時間を短縮し得ても、それ程、全体の作業時間を短縮することができないのである。

また、近年注目されているもう一つの方法として、内張り材を管路内面に接着するのではなく、内張り材自身を新設管として管内面に形成させる方法がある。すなわち、熱硬化性接着剤を含浸させた不織布等を、プラスチックフィルム等で被覆したチューブ状の内張り材を、管路の中に圧縮空気等で膨らませながら挿通して管路内面に圧接し、さらに85～90℃の加温流体を送入して接着剤を硬化させ、管内面に新たに内接管を形成させるものである。

#### (発明が解決しようとする課題)

しかしながら、この方法においても、前記方法と同じく、ポットライフが長くかつ、80℃以下の温度、特に好ましくは60℃程度の温度で1時間加熱した後、硬化する接着剤が望まれていた。

この問題を解決するべく、従来より、例えば硬化触媒又は促進剤を内包するマイクロカプセルを混入した接着剤を用い、機械的にカプセルを破壊することによって硬化させる方法(特公昭58-40497号公報)や、二液接触硬化型接着剤を構成する一方の液を予め管路内面に塗布しておき、他液を内面に塗布した内張り材を反転により管路内に挿通し、前記二液を接触させて硬化接着する方法(特公昭58-43013号公報)が開示されている。

これらの方法によりポットライフはある程度改良されるが、接着剤硬化時のムラなどが起こり易く、現実には通常の二液型常温硬化タイプの接着剤が使用されている。

従って、ポットライフが短いために、内張り材に接着剤を含浸させた後、施行現場まで運ぶのに冷凍車中に保存しておく方法などが一般に用いられているが、経費がかさむために、ポットライフ改良の要求は常になされてきた。

本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであって、常温下における粘度を過度に高くすることなく内張り材の繊維層への含浸性を保ち、かつポットライフが長いために、接着剤を含浸せしめた内張り材を冷凍保存の必要なく施行現場まで運搬でき、更に現場にて加熱した時に速やかに硬化することを特徴とする管路の補修用接着剤を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は：

(イ) 主剤としてのエポキシ樹脂 (B) 100重量部と、

(ロ) 1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波

数1630~1680 $\text{cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(α)と波数1680~1725 $\text{cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(β)を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物(A)をコアとし、

上記アミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)の反応生成物からなるシェルが、上記アミン化合物(A)の表面を、100~300人の厚さで被覆している硬化剤(I)と、エポキシ樹脂(B)との混合物からなるマスターバッチ型硬化剤30~100重量部、

とからなる、管路の補修用一液性接着剤組成物を提供せんとするものである。

主剤に用いるエポキシ樹脂(B)としては、ビスフェノールF型及びA型、ウレタン変成ビスフェノールF型及びA型、ノボラック型、脂肪族型、脂環族型の樹脂が使用される。特に、ビスフェノールF型ジグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好ましい。また、これらのエポキシ樹脂は、エポキシ当量が170~300程度のものが望ましい。

次に、本発明に好ましく用いられる一液性エポキシ樹脂配合物用マスターバッチ型硬化剤は、特開昭64-70523号公報に記載のものであるが、それを構成する成分について詳細に説明する。

本発明に好ましく用いられるマスターバッチ型硬化剤は、硬化剤(I)とエポキシ樹脂(B)が一定の比率で例えば、硬化剤(I)100重量部に対して、10~50、000重量部のエポキシ樹脂(B)の比率で、混合されてなるものである。

まず、硬化剤(I)の説明を行う。硬化剤(I)は、粉末状アミン化合物(A)からなるコアと、このアミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)の反応生成物からなるシェルから構成されている。

ここでいう粉末状アミン化合物(A)は、3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(a)を処理して得られるものである。この3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(a)としては、3級アミノ基を有するが、1級および2級アミノ基を有さないものであり、以下のものを挙げることができる。

(1)分子中に一個以上の1級アミノ基を有する化合物および/または2級アミノ基を有する化合物と、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物またはエポキシ化合物との反応生成物(a-1)；ただし、反応生成物の分子中に、1級アミノ基または2級アミノ基を有しているものは除外する。

(2)イミダゾール化合物(a-2)

反応生成物(a-1)の原料について説明する。

1分子中に1個以上の1級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第1アミン、脂環式第1アミン、芳香族第1アミンのいずれを用いてもよい。

脂肪族第1アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等を挙げるができる。

脂環式第1アミンとしては、例えば、シクロヘ

キシルアミン、イソホロンジアミン、アミノエチルピペラジン等を挙げることができる。

芳香族第1アミンとしては、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

1分子中に1個以上の2級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第2アミン、脂環式第2アミン、芳香族第2アミン、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物のいずれを用いてもよい。

脂肪族第2アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等を挙げることができる。

脂環式第2アミンとしては、例えば、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルピペラジン等を挙げることができる。

芳香族第2アミンとしては、例えば、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン等を挙げることができる。

ソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等。

エポキシ化合物：モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれ又はそれらの混合物を用いてもよい。

モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、バラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

ジエポキシ化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシン等の二価のフェノール化合物；またはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二

イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール及びここに挙げたイミダゾール化合物のカルボン酸塩を挙げることができる。

イミダゾリン化合物としては、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン等を挙げることができる。

反応生成物(a-1)の他の原料の例を以下に述べる。

カルボン酸化合物：例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダノマー酸等。

スルホン酸化合物：例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等。

イソシアネート化合物：例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイ

価アルコール化合物；p-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸とエピクロヒドリンを反応させて得られるジグリシジル化合物；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカルボキレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキレート等の脂環式エポキシ化合物を挙げることができる。

好ましいアミン化合物(a-1)は、N-メチルピペラジンあるいは、ジエチルアミノプロピルアミンとエポキシ化合物の反応生成物であり、第2アミンの活性水素原子1当量に、エポキシ化合物のエポキシ1当量を反応させて得られるものである。

イミダゾール化合物(a-2)としては、1-シアノエチル-2-ウンデシル-イミダゾール、トリメチレート、イミダゾリルコハク酸、2-メチルイミダ

ゾールコハク酸、2-エチルイミダゾールコハク酸、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール等を挙げることができる。

好ましいアミン化合物(a)として、第1又は第2アミンとエポキシ含有化合物を、アミン化合物の活性水素原子1当量に対しエポキシ化合物のエポキシ基0.8~1.2当量の割合で反応させて得られる生成物が挙げられる。

これらのアミン化合物(a)の中で、硬化の容易性、貯蔵安定性が特に優れたものを得るためには、1分子中にヒドロキシル基を1個以上有するイミダゾール誘導体が好ましい。

用いられるさらに好ましいアミン化合物は、イミダゾール化合物と分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物との反応により生成する、分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有する化合物である。そのようなイミダゾール誘導体としては、例えばイミダゾール化合物あるいはイ

ミダゾール化合物のカルボン酸塩と、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物の付加化合物が挙げられる。使用されるイミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等とそのカルボン酸塩が挙げられる。

カルボン酸としては、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。

また、使用される1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、アリルグリシジルエーテル、p-t-

ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のモノエポキシ化合物、あるいはエポキシ樹脂が挙げられる。

優れた硬化性、貯蔵安定性を得るためには、イミダゾール化合物として、2-メチルイミダゾールあるいは2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれた一つもしくはその混合物が好ましく、また、エポキシ化合物としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンを反応して得られるエポキシ樹脂が最も好ましい。

このイミダゾール化合物とエポキシ化合物の付加物は、1~5モルのイミダゾールと1~5モルのエポキシ化合物を反応させ、従来公知の一般的方法で行うことができる。

3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(A)の平均粒径は特別に制限するものではないが、平均粒径が大きすぎる場合、硬化性を低下させたり、硬化物の機械的な物性を損なうことがある。好ましくは平均粒径50 $\mu$ を越えないものであり、これ以上平均粒径が大きくなると硬化物の物性におい

て、耐薬品性、機械的強度の低下を招く。最適には10 $\mu$ を越えないものである。

用いられる粉末アミン化合物(A)において、1級アミノ基または2級アミノ基を有しているものを除外する目的は、これらの基を有する化合物をエポキシ樹脂、とりわけ液状エポキシ樹脂に配合する時に、配合品の粘度が極端に高くなるのを避けるためである。

前記マスターバッチ型硬化剤を相成する粉末状アミン化合物(A)中には、1630~1680 $\text{cm}^{-1}$ 及び1680~1725 $\text{cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(x)、(y)を有するものが好ましく用いられ、それらは、赤外分光光度計を用いて測定することができるが、フーリエ変換式赤外分光光度計を用いることにより、より詳細に解析できる。

1630~1680 $\text{cm}^{-1}$ の吸収を有する結合基(x)のうち、特に有用なものとして、ウレア結合を挙げることができる。

1680~1725 $\text{cm}^{-1}$ の吸収を有する結合基(y)のうち、特に有用なものとして、ビュレット結

合を挙げることができる。

このウレア結合、ビュレット結合は、イソシアネート化合物と水または1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物との反応により生成される。

結合基(Ⅳ)の代表であるウレア結合、及び(Ⅴ)の代表であるビュレット結合を生成するために用いられるイソシアネート化合物としては、1分子中に1個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよいが、好ましくは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることである。

代表的なイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネートを挙げることができる。

脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミンを使用することができる。

脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミンを挙げることができる。

脂環式アミンの例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。

芳香族アミンとしては、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

粉末状アミン化合物(A)において、結合基(Ⅳ)お

脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることができる。

芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等を挙げることができる。

脂肪族トリイソシアネートの例としては、1,3,6-トリイソシアネートメチルヘキサン等を挙げることができる。

また、上記のイソシアネート化合物と1分子中に水酸基を有する化合物とのアダクト、例えば、イソシアネート化合物と $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシアルカン類との反応生成物、イソシアネート化合物とビスフェノール類との反応生成物も用いることができる。イソシアネート化合物と水との予備反応生成物も使用することができる。

結合基(Ⅳ)および(Ⅴ)の代表であるウレア結合またはビュレット結合を生成させるための1分子中に

および結合基(Ⅴ)は、それぞれ1~1000meq/Kgおよび1~1000meq/Kgの範囲の濃度を有していることが好ましい。結合基(Ⅳ)の濃度が1meq/Kgより低い場合には化合物(A)の機械的強さが充分でないため、配合品の可使用時間が短い。

また、1000meq/Kgより高い場合は硬化性が悪くなり、高温硬化が必要になるため実用的でない。さらに好ましい結合基(Ⅳ)の濃度範囲は10~300meq/Kgである。

結合基(Ⅳ)の濃度が1meq/Kgより低い場合は化合物(A)の機械的強さが充分でないため配合品の可使用時間が短い。また、1000meq/Kgより高くなると硬化性が悪く、高温硬化が必要になるため実用的でない。さらに好ましい結合基(Ⅳ)の範囲は10~200meq/Kgである。

粉末状アミン化合物(A)として好ましいのは、結合基(Ⅳ)および結合基(Ⅴ)の他に、波数が1730~1755 $\text{cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(Ⅱ)を有することである。

この結合基(Ⅱ)のうち、特に有用なものは、ウレ

タン結合等のカルボニル基である。このウレタン結合は、イソシアネート化合物と1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物との反応により生成される。

結合基(2)の代表であるウレタン結合を生成するために用いられる1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物としては、脂肪族飽和アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂環式アルコール、芳香族アルコール等のアルコール化合物；フェノール化合物を用いることができる。

脂肪族アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール等のモノアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ

ブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類を挙げることができる。その他エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール類；ペンタエリスリトール等の四価アルコール類を挙げることができる。

脂肪族不飽和アルコールとしては、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール等を挙げることができる。

脂環式アルコールとしては、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等を挙げることができる。

芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコール、シナミルアルコール等のモノアルコール類を挙げることができる。

これらのアルコールにおいては、第1級、第2級または第3級アルコールのいずれでもよい。ま

た、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物と、1分子中に1個以上の水酸基、カルボキシル基、1級または2級アミノ基、メルカプト基を有する化合物との反応により得られる2級水酸基を1分子中に1個以上有する化合物もアルコール化合物として用いることができる。

フェノール化合物としては、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、チモール、ナフトール等の一価フェノール；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノ、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の二価フェノール；ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノールを挙げることができる。

これら一分子中に一個以上の水酸基を有する化合物として好ましいのは、二価以上の水酸基を有するアルコール化合物またはフェノール化合物である。

粉末状アミン化合物(A)中の結合基(2)の好ましい濃度範囲は、1～200 neq/Kgである。結合基(2)の濃度が1 neq/Kgより低い場合には、配合品の

可使時間が短い。また、200 neq/Kgより高い場合は硬化性が悪く、高温での硬化条件が必要となるため、実用的ではない。さらに好ましい結合基(2)の濃度範囲は、5～100 neq/Kgである。

また結合基(2)と結合基(1)の濃度の合計に対する結合基(2)の濃度比

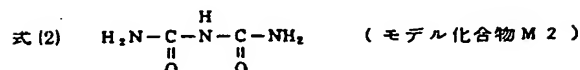
$$\frac{\text{結合基(2)}}{\text{結合基(2)} + \text{結合基(1)}}$$

が0.05～1.0の範囲が好ましい。濃度比が0.05より小さい場合には、化合物(B)の凝集力が強くなり、硬化温度を実用範囲より高めに設定する必要があり、1.0より大きい場合には逆に化合物(B)の凝集力が弱く、配合品の貯蔵安定性に欠け、機械的切断力への抵抗性も低下する。

結合基(2)および結合基(1)の濃度の定量は、それぞれの結合基を有する式(1)および(2)に示すモデル化合物と、結合基(2)および結合基(1)を有せず、かつ特異な波長の赤外線を吸収する官能基を有する標準物質を用いて、検量線を作成した後に、標準物質と粉末状アミン化合物(A)を一定の比率で混



合して、その混合物の赤外線吸収強度、すなわち、 $1630\sim 1680\text{cm}^{-1}$ および $1680\sim 1725\text{cm}^{-1}$ の吸収強度を測定し、検量線から濃度を算出すればよい。標準物質の例として、2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタンを挙げることができ、この物質の $2220\sim 2250\text{cm}^{-1}$ に存在するシアノ基に基づく吸収強度を利用できる。



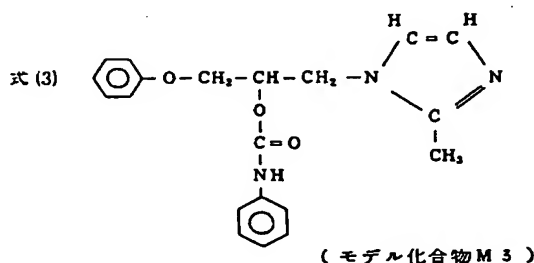
な多価アルコールとエピクロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；あるいはp-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；あるいはフタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル；あるいは4,4'-ジアミノジフェニルメタンやα-アミノフェノール等とエピクロヒドリンを反応させて得られるグリシジリアミン化合物；さらにはエポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

マスターバッチ型硬化剤を製造する方法として、例えばエポキシ樹脂(B)中に3級アミノ基を有する粉末状化合物(a)を予め分散させておき、これにイソシアネート化合物を添加し、水の存在下で

平3-234782 (8)

また、結合基(2)の定量は、結合基(4)および結合基(5)と同様に、式(3)に示すモデル化合物と2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタンを用いて行うことができる。



本発明で用いられるエポキシ樹脂(B)は、特に限定するものでなく、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよい。

例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシン等の多価フェノール；またはグリセリンやポリエチレングリコールのよう

反応を行わしめる方法を挙げることができる。この反応によってコアの表面にシェルを形成させることができる。コアである粉末状アミン化合物(A)中の結合基(4)、(5)、(2)の濃度調節は、①3級アミノ基を有する化合物(a)に対する水分量、②3級アミノ基を有する化合物(a)に対するイソシアネート化合物量及びイソシアネートの種類を変えることによって行うことができる。

エポキシ樹脂(B)中に3級アミノ基を有する粉末状化合物(a)を予め分散させるには、三本ロール等の機械的剪断力を加えながら混合することが好ましい。

エポキシ樹脂は、前記のエポキシ樹脂(B)の中から選ばれるものである。

粉末状アミン化合物(A)からなるコアの表面を覆うシェルの厚みは、平均層厚で100~300Åであることが好ましい。100Å以下ではポットライフが十分でなく、300Å以上では高い硬化温度が必要となるため実用的でない。ここでいう層の厚みは、透過型電子顕微鏡により観察され

る。

マスターバッチ型硬化剤の配合量は、前述のエポキシ樹脂(B) 100重量部に対して、30~100重量部である。30重量部より少ない場合は硬化に要する時間が長くなり、100重量部を超える場合には、一液性配合物の粘度が高く、該接着剤を不織布等に含浸させる場合において作業効率を低下させるために実用的でない。

また、本発明の一液性接着剤組成物には、所望によって、有機溶剤、反応性希釈剤、変性エポキシ等を添加することもできる。

#### (実施例および比較例)

以下例を挙げて本発明を説明するが、これらの例によって本発明の範囲は制限されるものではない。なお、例中の「部」は重量部を示す。

##### 実施例 1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂AER-330(旭化成工業製、エポキシ当量185)1モルと2-メチルイミダゾール1.5モルを、メタノー

##### 比較例 1

実施例1と同様にして粉末状アミン化合物X-1を得、引き続いて攪拌器、温度検出器を備えた1ℓのセバラブルフラスコ中で、AER-331の400gに粉末状アミン化合物X-1の200g、さらに水0.8gを加えて均一に混合した後、TDI 1gを加えて、40℃で攪拌しながら2時間反応を続け、マスターバッチ型硬化剤H-2を得た。得られた硬化剤のシェルの厚さは50μmであった。このH-2を用い、実施例1と同様にして一液性配合品C-1を作成した。

##### 比較例 2

実施例1と同様にして粉末状アミン化合物X-1を得、引き続いて攪拌器、温度検出器を備えた1ℓのセバラブルフラスコ中で、AER-331の400gに粉末状アミン化合物X-1の200g、さらに水5gを加えて均一に混合した後、TDI 18gを加えて、40℃で攪拌しながら2時間反応を続け、マスターバッチ型硬化剤H-3を得た。得られた硬化剤のシェルの厚さは600

μmとトルエン中、80℃で反応させた後、溶媒を減圧で留去することによって、固体状化合物を得た。

これを粉砕して、平均粒径5μmの粉末状アミン化合物X-1を得た。

続いて、攪拌器、温度検出器を備えた1ℓのセバラブルフラスコ中で、AER-331の400gに粉末アミン化合物X-1の200g、さらに水3gを加えて均一に混合したのち、トリレンジイソシアネート(TDI)4gを加えて、40℃で攪拌しながら2時間反応を続けたところ、残存するTDIは0.04g以下となり、マスターバッチ型硬化剤H-1を得た。

硬化剤のシェルの厚さは150μmであった。

エビコート807(ビスフェノールF型エポキシ樹脂、油化シェル製)100gに、マスターバッチ型硬化剤H-1の42gを加えて予め粗混練した後、三本ロールを用いて110g/分の吐出量で均一に混合して、一液性配合品F-1を作成した。

μmであった。このH-3を用い、実施例1と同様にして一液性配合品C-2を作成した。

##### 実施例 2

実施例1で用いた2-メチルイミダゾールの代わりに、2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いてマスターバッチ型硬化剤H-4を用いた以外は、全て実施例1と同様にして一液性配合品F-2を作成した。硬化剤H-4のシェルの厚さは150μmであった。

##### 実施例 3

実施例1で用いたエビコート807の代わりにAER-331(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、旭化成工業製)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして一液性配合品F-3を作成した。

##### 比較例 3

実施例1において、マスターバッチ型硬化剤H-1を42g加える代わりに21g加えた以外は、全て実施例1と同じ方法で、一液性配合品C-3を作成した。

## 比較例4

実施例1で用いた、マスターバッチ型硬化剤H-1の代わりに、トリエチレンテトラミンA-1を用いた。この二液性配合品をG-4とする。

前述した各和一液性接着剤の常温(25℃)での粘度変化を表1に示す。また、各和接着剤を不織布密度が0.4kg/m<sup>2</sup>である厚さ3mmのポリエステル製不織布に、該不織布1m<sup>2</sup>当たり接着剤が4kgの割合となるように含浸させた内張り材を、厚さ200μのポリ塩化ビニルフィルムで包み込み、引き続いて60℃の熱水中に投入して1時間放置した。こうして得られた各硬化物の硬化度を簡単な折り曲げ試験法で評価した。

表 1

項 目		実施例			比 較 例			
NO.		1	2	3	1	2	3	4
一液性配合品 NO.		F-1	F-2	F-3	G-1	G-2	G-3	G-4
硬化剤の粘度 (Pa)		150	150	150	50	600	150	0
主 剤	エポキシ 807	100	100		100	100	100	100
	AER 331			100				
硬化剤	H-1	42		42			21	
	H-2				42			
	H-3					42		
	H-4		42					
	A-1							13
配合品粘度 (cps, 25℃)		7,000	7,000	23,000	7,000	8,000	5,000	3,000
配合品を25℃下、7日間放置後の粘度 (cps, 25℃)		7,000	7,000	23,000	50,000	8,000	5,000	ゲル化
配合品 作製直後含浸後の硬化後の硬化性		○	○	○	○	×	△	○
配合品 含浸後の25℃、7日間放置後の状態		○	○	○	△	○	○	×

(※1) 硬化物の硬化性：硬化物の両端を手で持ち、硬化物を曲げてみる。

○：硬く固化し、殆ど曲がらない。

△：やや硬いが曲がる。

×：柔らかく容易に曲がる。

(※2) 配合品を含浸させた後、25℃、7日間放置後の状態：含浸布の両端を手で持ち、折り曲げてみる。

○：初期と殆ど変化なく、容易に曲がる。

△：少し硬くなり、曲がりにくい。

×：かなり硬く固化し、殆ど曲がらない。

## (発明の効果)

以上の結果により、本発明の接着剤組成物を用いると、通常の二液硬化タイプの接着剤を用いた場合とほぼ同程度の硬化物を得ることができる。

一方、二液硬化型とは異なり、ポットライフが長いために、ライニング材に含浸させた後、遠方へ輸送する際にも、特別の温度設定を必要とせず、有用である。